

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА И ОКСИФТОРИДА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)

А. П. Худяков, В. П. Смагин

Целью данной работы является разработка нового метода синтеза люминесцирующих композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия с применением малополярных органических сред и установление зависимостей спектрально-люминесцентных свойств от его условий, состава компонентов и длины волны возбуждающего излучения. Композиции синтезированы в две стадии. На первой стадии синтеза из среды малополярного этилацетата выделены гелеобразные составы, содержащие ионы иттрия и европия. На второй стадии синтеза составы разложены при нагревании. Нагревание проведено при температурах 400 °С, 600 °С и 800 °С в течение времени до 6 часов. Идентификация композиций выполнена методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК спектроскопии. Зарегистрированы спектры люминесценции и возбуждения люминесценции. Люминесценция композиций связана с введением в их состав ионов Eu^{3+} : в спектрах люминесценции наблюдаются узкие полосы, соответствующие ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ переходам 4f-электронов Eu^{3+} , в спектрах возбуждения люминесценции - полосы, связанные с переходом 4f-электронов в возбужденные электронные состояния. Установлено, что ионы Eu^{3+} замещают ионы Y^{3+} в оксиде, а затем в оксифториде иттрия. С увеличением их концентрации формируются фазы Eu_2O_3 , EuOF и $(\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x})_5\text{O}_4\text{F}_7$.

Ключевые слова: этилацетат, трифторацетат иттрия, трифторацетат европия, оксифторид иттрия, оксид иттрия, люминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое значение приобрели исследования по созданию оптически прозрачных материалов, которые превосходят по физико-химическим свойствам стекло и в некоторых случаях монокристаллы.

К таким материалам относятся люминесцирующие композиции на основе оксидов и оксифторидов металлов, активированные ионами лантаноидов.

Керамика на основе оксида иттрия прозрачна в видимой и инфракрасной областях спектра. После легирования ионами РЗЭ по свойствам она приближается к соответствующим монокристаллам. Это дает возможность использовать ее в лазерной технике, в качестве активных сред в твердотельных лазерах, а также для изготовления линз высокотемпературных микроскопов, основы люминофоров в источниках света [1, 2]. При введении в композиции атомов фтора усиливается ионный характер химической связи. Это положительно влияет на их физические и химические свойства.

Основными этапами в технологии синтеза оптической керамики являются: получение слабоагломерированных порошков заданного состава, приготовление из них образцов вы-

сокой плотности и спекание из компактов беспористой керамики [3, 4].

Изготовление таких материалов экономически выгоднее, чем выращивание монокристаллов и синтез стекол, так как происходит при значительно более низкой температуре и не требует такой строгости соблюдения условий, как в случае монокристаллов [2].

Однако решение наиболее актуальной проблемы их изготовления остается на начальном этапе. Проблема эта связана с синтезом исходных порошков заданного состава.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ взяты трифторацетаты иттрия и европия, которые предварительно синтезированы взаимодействием соответствующих оксидов с трифторуксусной кислотой в водной среде, выделены из растворов, высушены на воздухе и идентифицированы методом ИК спектроскопии.

В среде малополярного этилацетата при нагревании получены золеобразные растворы трифторацетата иттрия, содержащие до 10 ат. % ионов Eu^{3+} . Затем при нагревании они переведены в гелеобразное состояние. После созревания при комнатной температуре они

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА И ОКСИФТОРИДА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)

подвергнуты термической обработке при различной температуре в интервале от 400 °С до 800 °С в течение 2–6 часов. В результате получены белые порошки.

В ИК-спектрах продуктов синтеза (рисунок 1) зарегистрированы сложные полосы в интервале волновых чисел 1200–800 см⁻¹, которые связаны с формированием фазы оксида иттрия.

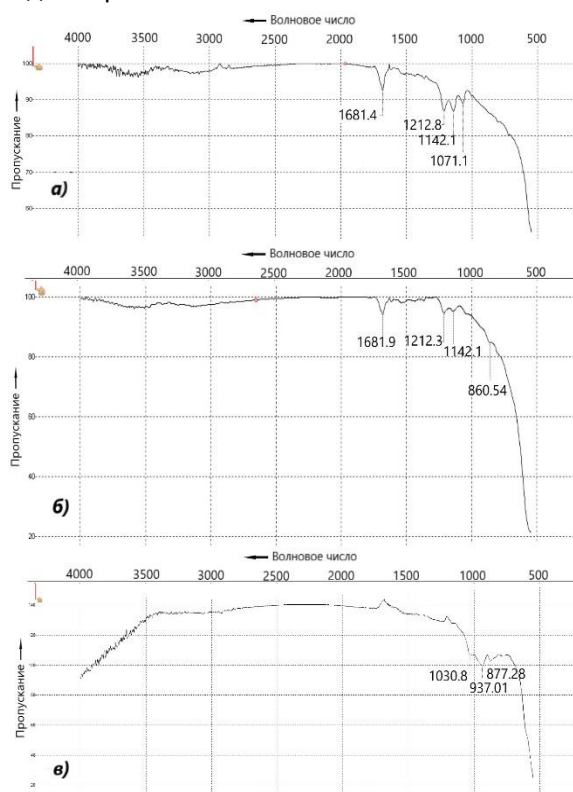


Рисунок 1 – ИК-спектры продуктов прокаливания: а) $Y(CF_3COO)_3$ – 1,0 ат. % $Eu(CF_3COO)_3$ 4 часа 400 °С; б) $Y(CF_3COO)_3$ – 1,0 ат. % $Eu(CF_3COO)_3$ 4 часа 600 °С; в) $Y(CF_3COO)_3$ – 10 ат. % $Eu(CF_3COO)_3$ 3 часа при 800 °С

Также наблюдается набор менее интенсивных полос в интервале волновых чисел 1700–1300 см⁻¹. Их появление может быть связано с колебаниями связей Ln – F на поверхности наночастиц оксифторидов, а также они могут проявиться в результате колебаний связей в группе CO_3^{2-} в промежуточной фазе термоллиза MCO_3F , преимущественно разложившейся при нагревании, которая, однако, может существовать на поверхности наночастиц [5].

Композиции люминесцируют в видимой области спектра. Для них характерно типичное для ионов Eu^{3+} красное свечение. В спектрах люминесценции наблюдаются узкие спектральные полосы (рис. 2). Полосы структурированы. Они связаны с $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ – переходами $4f$ -электронов ионов Eu^{3+} . Максимумы наиболее интенсивных полос соответствуют длинам волн 598 нм, 615 нм, 661 нм и 712 нм. Наиболее интенсивная полоса соответствует $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронному переходу. Она определяет красное свечение композиций. Ей соответствует дуплет с максимумами 615 нм и 627 нм.

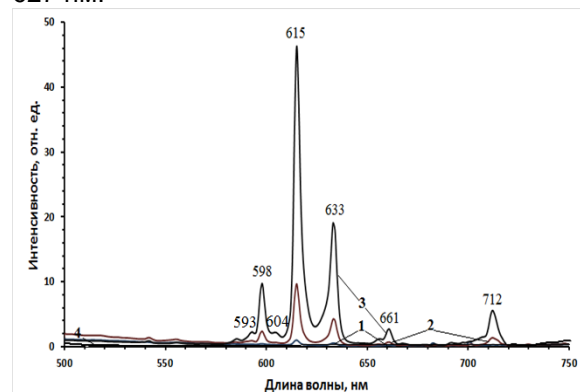


Рисунок 2 – Спектры люминесценции композиций ($\lambda_{возб.} = 394$ нм), синтезированных из исходных реакционных смесей состава: 1 – $Y(CF_3COO)_3$ – 0.10 ат. % $Eu(CF_3COO)_3$; 2 – $Y(CF_3COO)_3$ – 1.0 ат. % $Eu(CF_3COO)_3$; 3 – $Y(CF_3COO)_3$ – 10 ат. % $Eu(CF_3COO)_3$, 400 °С в течение 6 часов.

Интенсивность коротковолновой компоненты полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронного перехода (615 нм) линейно увеличивается с увеличением концентрации ионов Eu^{3+} ($I = 2.83 + 4.37C_{Eu}$, $r = 0.995$). Линейная зависимость указывает на отсутствие тушения люминесценции, что может быть объяснено равномерным распределением ионов Eu^{3+} в матрице вплоть до верхнего значения концентрации и отсутствием остаточных гидроксильных групп, которые также эффективно тушат их люминесценцию.

Увеличение времени высокотемпературной стадии синтеза отражается на спектрах люминесценции (рисунок 3).

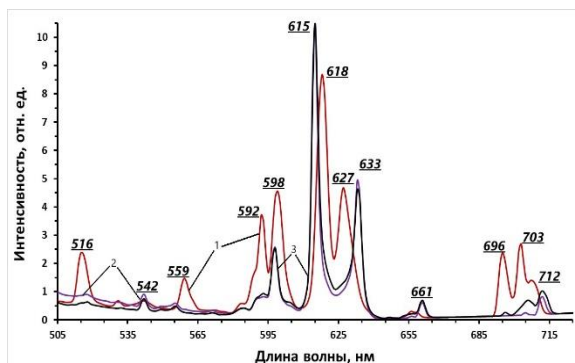


Рисунок 3. – Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 394 \text{ нм}$) продуктов прокаливания $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 1.0 \text{ ат. \% Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение: 1–2 часов, 2–4 часов, 3–6 часов

Например, спектры люминесценции композиции, синтезированные из исходной смеси $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 1.0 \text{ ат. \% Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2, 4 и 6 часов приведены на рисунке 3. В спектрах наблюдается изменение структуры полос и соотношений интенсивностей отдельных компонент полос люминесценции. Изменение вида спектра в области расположения полос, соответствующих магнитно-дипольному электронному переходу ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 590–600 нм), сверхчувствительному электро-дипольному переходу ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 615–633 нм), а также в области $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ – электронного перехода (700–712 нм) связаны с фазовыми превращениями матрицы при нагревании, сопровождающимися изменением симметрии окружения ионов Eu^{3+} . Например, величину расщепления дуплета ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), изменяющуюся с 9 нм (618–627 нм) до 18 нм (615–633 нм) с увеличением времени нагревания образцов, так же, как и с увеличением концентрации ионов Eu^{3+} , по данным [6] можно связать с переходом матрицы из ромбической фазы $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ в ромбоэдрическую фазу YOF .

Зависимость люминесценции композиций от температуры прокаливания отображена на рисунке 4.

При анализе спектра (1, 2) и данным рентгенофазового анализа, очевидно, что при обжиге более $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и до $600 \text{ }^\circ\text{C}$, и при длительном времени сформировалась структура смеси состава: оксида и оксифторида. Согласно РФА при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение малого времени, сформирована структура оксифторида $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$, интенсивность люминесценции которого ярче выражена, вследствие однодородности состава.

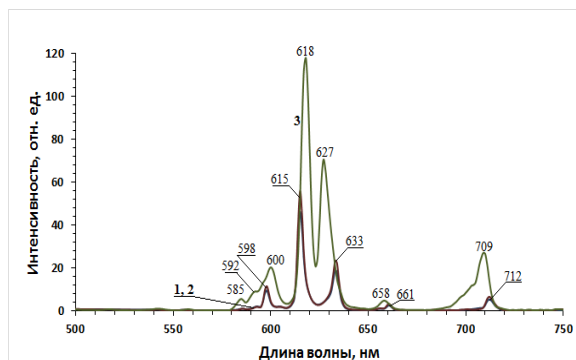


Рисунок 4 – Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 394 \text{ нм}$) продуктов прокаливания $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 10 \text{ ат. \% Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ при температурах: 1 – $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 – $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $800 \text{ }^\circ\text{C}$

В спектре возбуждения люминесценции, зарегистрированном для излучения с длиной волны 615 нм (рисунок 5), наблюдается набор полос, соответствующих собственным электронным переходам ионов Eu^{3+} . Это достаточно узкие полосы различной интенсивности в спектральном диапазоне 290–550 нм.



Рисунок 5 – Спектры возбуждения люминесценции композиций ($\lambda_{\text{л}} = 615 \text{ нм}$), синтезированных из исходных реакционных смесей состава: 1 – $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - 10 \text{ ат. \% Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и 2 – $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, при термической обработке $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов

При длинах волн $< 300 \text{ нм}$ наблюдается полоса, которую связывают с передачей энергии, поглощенной кристаллической матрицей, ионам европия (III). Авторами [6, 7] рассматривается механизм возбуждения Eu^{3+} в данной спектральной области, связанный с переносом заряда с иона кислорода (O^{2-}) кристаллической структуры через основное состояние иона Eu^{2+} посредством быстрого межсистемного перехода на возбужденные уровни иона Eu^{3+} .

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА И ОКСИФТОРИДА ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы разработан двухстадийный синтез люминесцирующих композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия, активированных ионами Eu^{3+} .

На основании РФА было установлено, что в результате нагревания продуктов на второй стадии синтеза в течение времени, равном <4 часов, образуются композиции, состоящие из смеси нестехиометрических оксифторидов иттрия общей формулы $\text{Y}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$, при увеличении температуры нагревания >800 °С они переходят в оксифторид иттрия состава $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$, при увеличении времени нагревания формируются композиции состава ($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{YOF}$).

Синтезированы люминесцирующие композиции, состава: $(\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{YOF}):\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7:\text{Eu}^{3+}$. Установлено, что ионы Eu^{3+} замещают ионы Y^{3+} в оксиде, а затем в оксифториде иттрия, с увеличением их концентрации формируются фазы Eu_2O_3 , EuOF и $(\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x})_5\text{O}_4\text{F}_7$.

Благодарим к.х.н. Н.С. Еремину (Томский государственный университет) за помощь в регистрации спектров люминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers / A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. – V. 78. – № 4. – P. 1033-1040.
2. Progress in ceramic lasers / A. Ikesue [et al.] // Annual Review of Materials Research, 2006. – V. 36. – P. 397-429.

3. Сиглова, Н. В. Исследование люминесцентных свойств и разработка технологии производства катодолуминофоров красного цвета свечения на основе Y_2O_3 для дисплейных и проекционных ЭЛТ: дис...канд. хим. наук: 02.00.04. – Ставрополь, 2003. – 143 с.

4. Синтез и исследование структуры наночастиц оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ / М. Д. Михайлов, А. В. Семенча, И. Е. Колесников, А. А. Маньшина // Современные проблемы науки и образования, 2012. – № 2. – С. 10–18.

5. Multicolour and up-conversion fluorescence of lanthanide doped Vernier phase yttrium oxyfluoride nanocrystals / T. Wen, W. Luo, Y. Wang [et. al.] // J. Mater. Chem. C., 2013. – № 1. – P. 1995–2001.

6. Structural and spectroscopic analyses of europium doped yttrium oxyfluoride powders prepared by combustion synthesis / N. Rakov, R. B. Guimaraes, W. Lozano B., Glauco S. Maciel // J. Appl. Phys., 2013. – V. 114. – I. 4. 043517 (1-7).

7. Dorenbos, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies / P. Dorenbos // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. – V. 15. – № 49. – P. 8417–8434.

Худяков Александр Петрович, магистрант кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет». E-mail: hudyakov.aleksandr@inbox.ru

Смагин Владимир Петрович, доктор химических наук, профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет». E-mail: smaginV@yandex.ru